

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-113214

(P2001-113214A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコト(参考)

B 05 C 5/02

B 05 C 5/02

3 K 0 0 7

9/10

9/10

4 D 0 7 5

13/00

13/00

4 F 0 4 1

B 05 D 1/26

B 05 D 1/26

Z 4 F 0 4 2

7/00

7/00

H

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-297394

(71)出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(22)出願日

平成11年10月19日(1999.10.19)

(72)発明者 飯浜 智美

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ
オ計算機株式会社八王子研究所内

(72)発明者 白崎 友之

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ
オ計算機株式会社八王子研究所内

(72)発明者 金子 紀彦

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ
オ計算機株式会社八王子研究所内

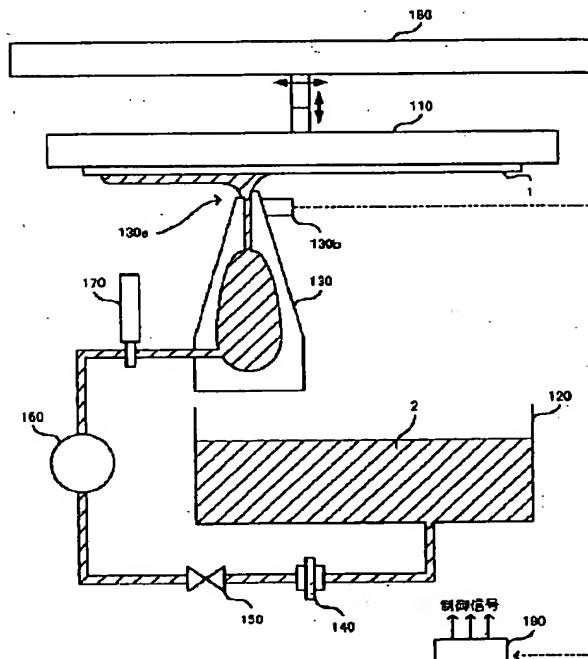
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜の形成方法、及び形成装置

(57)【要約】

【課題】 厚さが均一な有機薄膜を形成する。

【解決手段】 移動機構180は、ヒータ110を所定方向に移動させる。ヒータ110は、有機溶液2の塗布対象であるガラス基板1を保持して、所定温度に加熱する。ダイ130は、所定温度に加熱されたガラス基板1上に有機溶液を供給する。センサ130bは、ガラス基板1とダイ130との距離を測定する。コントローラ190は、センサ130bの測定結果に応じて、移動機構180を制御し、ガラス基板1とダイ130との距離を一定に保ちながら、所定速度でヒータ110を移動させて、ガラス基板1上に有機溶液2を塗布して有機薄膜を形成する。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】溶液の塗布対象である基板を所定の温度に加熱する加熱工程と、所定の温度に加熱された前記基板と、前記溶液を供給するダイの先端に供給された溶液とを接触させる接触工程と、前記基板を所定の速度で移動させて、該基板上の所定領域に前記溶液を塗布する塗布工程と、を備えることを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項2】前記接触工程の後、前記基板の表面と前記ダイの先端との距離が所定の値となるように、該基板と該ダイとの相対位置を調整する位置調整工程をさらに備え、

前記塗布工程は、前記基板の表面と前記ダイの先端との距離を所定の値に保ちながら、前記溶液を該基板上に塗布する工程を備える、

ことを特徴とする請求項1に記載の薄膜の形成方法。

【請求項3】前記塗布工程は、前記溶液として有機エレクトロルミネッセンス材を含む溶液を使用する工程を備える、ことを特徴とする請求項1又は2に記載の薄膜の形成方法。

【請求項4】溶液の塗布対象である基板を所定の温度に加熱する加熱手段と、所定の温度に加熱された前記基板上に前記溶液を供給するダイと、前記基板を所定の速度で移動させて、前記ダイによって供給された前記溶液を該基板上の所定領域に塗布する塗布手段と、を備えることを特徴とする薄膜の形成装置。

【請求項5】前記基板と前記ダイの先端との距離が所定の値となるように、該基板と該ダイとの相対位置を調整する位置調整手段をさらに備え、前記塗布手段は、前記基板の表面と前記ダイの先端との距離を所定の値に保ちながら、前記溶液を該基板上に塗布する、ことを特徴とする請求項4に記載の薄膜の形成装置。

【請求項6】前記ダイは、前記溶液を吐出するための複数の開口を有する、ことを特徴とする請求項4又は5に記載の薄膜の形成装置。

【請求項7】前記ダイは、毛細管現象を利用して前記溶液を前記基板上に供給する、ことを特徴とする請求項4乃至6の何れか1項に記載の薄膜の形成装置。

【請求項8】前記塗布手段は、前記溶液として有機エレクトロルミネッセンス材を含む溶液を使用する、ことを特徴とする請求項4乃至7の何れか1項に記載の薄膜の形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜の形成方法、及び、形成装置に関する。

10

20

30

40

【0002】

【従来の技術】有機溶液等を基板上に塗布して薄膜を形成する湿式形成法には、例えばスピンドルコート、ディップコート、ロールコート、ナイフコート、ダイコート等と呼ばれる方法が知られている。また、薄膜の成膜とパターニングとを同時に行うことのできる技術には、フレキソ印刷、グラビア印刷、オフセット印刷等の印刷技術が知られている。さらに、近年ではインクジェットプリンタ等で有機溶液を噴出して、薄膜を所定のパターンで成膜する技術も提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記した各技術には、以下に示すような問題がある。スピンドルコートによる成膜では、基板上に塗布された材料（有機溶液）は、材料を滴下する滴下点を中心に円形に広がる。このため、滴下点までの距離が等しくない端部を有する四角い基板上全面に成膜する場合には、図10に示すように、材料の一部が基板からはみ出してしまう。即ち、材料の利用効率が悪くなる。特に、発光層を有機材料により形成している有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子では、特に材料が高価であるため、材料の利用効率が低いと成膜のコストが高くなってしまうという問題がある。

【0004】インクジェットプリンタを用いた成膜技術では、材料を基板上に噴出させるため、均一な厚さで膜を形成することが困難であるという問題がある。また、有機溶液を用いると、インクジェットプリンタの吐出ヘッドが詰まりやすい等、装置の耐久性が悪いという問題がある。また、スピンドルコート及びインクジェットプリンタ以外の上記技術では、厚さが100nm以下の薄膜を基板上に形成することが困難であるという問題がある。従って、本発明は、低コストで成膜することが可能な薄膜の形成方法及び形成装置を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の第1の観点にかかる薄膜の形成方法は、溶液の塗布対象である基板を所定の温度に加熱する加熱工程と、所定の温度に加熱された前記基板と、前記溶液を供給するダイの先端に供給された溶液とを接触させる接触工程と、前記基板を所定の速度で移動させて、該基板上の所定領域に前記溶液を塗布する塗布工程と、を備えることを特徴とする。この発明によれば、基板を所定温度、例えば基板に塗布する溶液が直ちに乾燥し、且つ乾きむらが生じないような温度に加熱することができる。これによって、基板上への溶液の塗布後、溶液を直ちに乾燥し、乾きむらのない均一な薄膜を形成することができる。また、溶液を基板上の所定領域に塗布するので、溶液を効率よく使用することができる。

50 【0006】前記接触工程の後、前記基板の表面と前記

ダイの先端との距離が所定の値となるように、該基板と該ダイとの相対位置を調整する位置調整工程をさらに備え、前記塗布工程は、前記基板の表面と前記ダイの先端との距離を所定の値に保ちながら、前記溶液を該基板上に塗布する工程を備えてもよい。このようにすると、基板に塗布される溶液の厚さを制御することができる。即ち、基板上に所定の厚さ（例えば、100nm以下）の薄膜を形成することができる。前記塗布工程は、前記溶液として有機エレクトロルミネッセンス材を含む溶液を使用する工程を備えてもよい。

【0007】本発明の第2の観点にかかる薄膜の形成装置は、溶液の塗布対象である基板を所定の温度に加熱する加熱手段と、所定の温度に加熱された前記基板上に前記溶液を供給するダイと、前記基板を所定の速度で移動させて、前記ダイによって供給された前記溶液を該基板上の所定領域に塗布する塗布手段と、を備えることを特徴とする。この発明によつても、基板を所定温度、例えば基板に塗布する溶液が直ちに乾燥し、且つ乾きむらが生じないような温度に加熱することができる。これによつて、基板上への溶液の塗布後、溶液を直ちに乾燥し、乾きむらのない均一な薄膜を形成することができる。また、溶液を基板上の所定領域に塗布するので、溶液を効率よく使用することができる。

【0008】前記基板と前記ダイの先端との距離が所定の値となるように、該基板と該ダイとの相対位置を調整する位置調整手段をさらに備え、前記塗布手段は、前記基板の表面と前記ダイの先端との距離を所定の値に保ちながら、前記溶液を該基板上に塗布してもよい。前記ダイは、前記溶液を吐出するための複数の開口を有してもよい。前記ダイは、毛細管現象を利用して前記溶液を前記基板上に供給してもよい。前記塗布手段は、前記溶液として有機エレクトロルミネッセンス材を含む溶液を使用してもよい。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明の第1の実施の形態にかかる有機薄膜の形成方法について図面を参照して説明する。図1は、第1の実施の形態にかかる形成方法で使用される形成装置（ダイコータ）の構成図である。ダイコータは、図1に示すように、ヒータ110と、材料容器120と、ダイ130と、フィルタ140と、バルブ150と、ポンプ160と、バッファ170と、移動機構180と、コントローラ190と、から構成されている。

【0010】ヒータ110は、真空チャック等を備えて表面にITO等のアノード電極（図示せず）が成膜されたガラス基板1を吸着し又は支持部材でガラス基板1を固定し、ガラス基板1を所定温度に保持する。材料容器120は、ガラス基板1上に形成する有機薄膜の材料（有機溶液）2を保持し、ダイ130に供給する。ダイ130は、材料容器120から供給された有機溶液2

を、先端のノズル部130aから吐出してガラス基板1上に塗布する。また、ノズル部130aは、図1に示すように、その先端に傾斜（段差）を有する。なお、ノズル部130aの傾斜は、ダイ130とガラス基板1との間の距離が、ガラス基板1の進行方向の方で大きくなるような傾斜である。また、ダイ130は、その先端部に、ガラス基板1とダイ130の先端との間の距離を測定するセンサ130bを備えている。センサ130bは、ガラス基板1への有機溶液2の塗布時に、測定結果をコントローラ190に出力する。

【0011】フィルタ140、バルブ150、ポンプ160、及び、バッファ170は、図1に示すように、材料容器120とダイ130との間に設置されている。フィルタ140は、材料容器120から供給された有機溶液2の不純物を取り除き、バルブ150は、有機溶液2の流量を制御する。ポンプ160は、ダイ130に供給される有機溶液2に圧力を加えることによって、有機溶液2をダイ130のノズル部130aから吐出させる。バッファ170は、有機溶液2がノズル部130aから一定の割合で吐出され、均一な厚さの有機薄膜が形成されるように、ダイ130内の圧力を調整するために設けられている。

【0012】移動機構180は、ヒータ110を保持し、ヒータ110を水平方向、垂直方向に移動させる。コントローラ190は、予め提供されたプログラム等に基づいて、ヒータ110、バルブ150、ポンプ160、及び、移動機構180等の動作を制御する。特に有機溶液2をガラス基板1上に塗布する際、コントローラ190は、センサ130bからの測定結果に応じて移動機構180の動作を制御する。

【0013】次に、以上に示した構成のダイコータを用いた有機薄膜の形成方法について説明する。なお、以下の説明では省略するが、ダイコータを構成する各部の動作は、コントローラ190によって制御されている。また、以下では、厚さが50～100nmの有機薄膜を形成する場合について説明する。始めに、有機薄膜の形成で使用する有機溶液2を用意する。有機薄膜の形成で使用される有機溶液2は、例えば以下に示す2種類の方法で生成される。

【0014】第1の方法では、ホモミキサー中で、水と水に不溶性のチオフェン誘導体とをポリアクリル酸アンモニウム塩で混ぜ合わせることによって、エマルジョン化する。その後、エマルジョン化した液体に過硫酸物等を加えて懸濁重合（パール重合）し、0.1～10wt%（固体分濃度）の重合体溶液を生成する。そして、この溶液を2倍の量のイソプロピルアルコールで希釈して有機溶液2を生成する。第2の方法では、ホモミキサー中で、水と水に不溶性のアニリン誘導体をポリスルホン酸ナトリウムで混ぜ合わせることによって、エマルジョン化する。その後、エマルジョン化した溶液に酸化剤で

ある塩化鉄(III)を加えて懸濁重合(パール重合)し、0.1~1.0wt% (固形分濃度)の重合体溶液を生成する。そして、この溶液を2倍の量のイソプロピルアルコールで希釈して有機溶液2を生成する。

【0015】有機薄膜の形成では、有機薄膜の使用目的等に応じて、以上のようにして生成された有機溶液2を材料容器120に充填する。そして、処理対象であるガラス基板1をヒータ110の所定位置に設置する。なお、処理対象であるガラス基板1の表面は、予め、有機洗浄液で洗浄された後、酸素プラズマによってさらに洗浄されている。なお、酸素プラズマを用いた洗浄処理は、250Wの電力で約7分間行われる。ガラス基板1をヒータ110に設置した後、以下に示す塗布条件で、図2に示すようにして有機薄膜が形成される。

【0016】ガラス基板1の温度：115°C
有機溶液2の塗布速度(ヒータ110の移動速度)：2mm/s
有機溶液2の供給速度：0.05ml/min

コーティングギャップ：0.1mm
なお、コーティングギャップとは、有機溶液2を塗布している間の、ガラス基板1とダイ130との間の最短距離のことである。また、上記塗布条件は厚さが50~100nmの有機薄膜を形成する場合の条件であり、特に厚さが65nmの有機薄膜の形成に最適な条件である。

【0017】ガラス基板1が上記温度になった後、移動機構180は、ヒータ110を水平方向に移動させ、図2(a)に示すように、ガラス基板1を所定位置に配置する。そして、移動機構180は、ヒータ110を垂直方向に移動して、図2(b)に示すように、ガラス基板1を有機溶液2に接触させる。このときダイ130はガラス基板1と離間している。

【0018】そして、移動機構180は、コーティングギャップを0.5mm以下(具体的には、0.1mm)に位置調整して保持しながら、上記塗布速度でヒータ110を所定の方向に移動させることによってガラス基板1を移動させ、図2(c)に示すように、ガラス基板1上有機溶液2を塗布する。また、有機溶液2の塗布中は、ダイ130から上記供給速度で有機溶液2がガラス基板1上に供給される。なお、上記したように、有機溶液2の塗布時は、コントローラ190が、センサ130bの測定結果によって、上記コーティングギャップを保持するように移動機構180を制御している。有機溶液2のガラス基板1上への塗布が終了すると、即ち、ガラス基板1が所定距離だけ移動すると、移動機構180は、ヒータ110を垂直方向に移動させて、図2(d)に示すように、有機溶液2をガラス基板1から離脱させる。次いで有機溶液2の乾燥後、Ca等のカソード電極を成膜する。

【0019】以上のようにして、ガラス基板1上有機溶液2が塗布される。また、以上のようにしてガラス基

板1を加熱しながら有機溶液2を塗布するので、有機溶液2を速く乾燥させることができる。さらに、以上のようにして、コーティングギャップを保持しながら一定の塗布速度で有機溶液2をガラス基板1上に塗布するので、有機溶液2の乾燥にむらがなく、厚さが均一な有機薄膜を形成することができる。また、上記したように有機溶液2がガラス基板1上の所定領域にのみ塗布されるので、材料の利用効率が高く、成膜コストを抑えることができる。特に、有機EL(エレクトロルミネッセンス)材のような高価な材料を使用した場合、この効果が大きい。

【0020】次に、本発明の第2の実施の形態にかかる有機薄膜の形成方法について図面を参照して説明する。図3は、第2の実施の形態にかかる形成方法で使用される形成装置(ダイコーダ)の構成図である。ダイコーダは、図3に示すように、ヒータ210と、ダイ230と、移動機構280と、コントローラ290と、から構成されている。

【0021】ヒータ210は、真空チャック等を備えて表面にITO等のアノード電極(図示せず)が成膜されたガラス基板1を吸着し又は支持部材でガラス基板1を固定し、ガラス基板1を所定温度に保持する。また、ヒータ210は、ガラス基板1を吸着する側に、ガラス基板1とダイ230の先端との距離を測定するセンサ210aを備えている。そして、センサ210aは、ガラス基板1への有機溶液2の塗布時に、測定結果をコントローラ290に出力する。ダイ230は、その内部に、ガラス基板1上に形成する有機薄膜の材料である有機溶液2を保持する。また、ダイ230は、その内部に上下移動が可能なノズル部230aと、その上部に開閉可能な蓋230bと、を備えている。そして、ダイ230は、後述するようにして、ガラス基板1上有機溶液2を塗布し、有機薄膜を形成する。

【0022】移動機構280は、ヒータ210を保持し、ヒータ210を水平方向に移動させることによって、ガラス基板1を移動させる。コントローラ290は、予め提供されたプログラム等に基づいて、ヒータ210、ノズル部230a及び、移動機構280等の動作を制御する。特に有機溶液2をガラス基板1に塗布する際、コントローラ290は、センサ210aからの測定結果に応じて、ノズル部230a及び移動機構280の動作を制御する。

【0023】次に、以上に示した構成のダイコーダを用いた有機薄膜の形成方法を説明する。なお、以下の説明では省略するが、ダイコーダを構成する各部の動作は、コントローラ290によって制御されている。また、使用する有機溶液2は、第1の実施の形態と同様の方法で生成される。始めに、第1の実施の形態と同様に、予め表面を洗浄されたガラス基板1がヒータ210の所定位に設置される。

【0024】そして、ガラス基板1が所定温度（例えば、115℃）になった後、移動機構280は、ヒータ210を移動させ、図4(a)に示すように、ガラス基板1を所定位置に配置する。ガラス基板1が所定位置に配置された後、図4(b)に示すように、蓋230bが解放され、ノズル部230aが上昇する。ノズル部230aが上昇すると、ダイ230内の有機溶液2は、毛細管現象によってノズル部230aの先端まで供給される。そして、移動機構280は、ヒータ210の移動を開始する。なお、図4(b)中では、ヒータ210の移動方向を矢印で示している。

【0025】ヒータ210が移動し、図4(c)に示すように、ガラス基板1がノズル部230a先端の有機溶液2に接触すると、コーティングギャップが所定の値（例えば、0.1mm）となるように、ノズル部230aが上下移動する。なお、上記したように、ガラス基板1とノズル部230a先端との距離は、センサ210aによって測定される。そして、コントローラ290は、センサ210aからの測定結果により、ノズル部230aの移動を制御することによって、コーティングギャップを所定値に保つことができる。

【0026】その後、図4(d)に示すように、移動機構280は、ヒータ210を移動させていき、ガラス基板1上有機溶液2が塗布される。ガラス基板1上の所定領域に有機溶液2が塗布されると、図4(e)に示すように、ノズル部230aが下降して有機溶液2をガラス基板1から脱離させる。そして、ノズル部230aがダイ230内に収納された後、図4(f)に示すように、蓋230bが閉鎖される。次いで有機溶液2の乾燥後、Ca等のカソード電極を成膜する。

【0027】以上のようにして、ガラス基板1上有機溶液2が塗布される。また、以上のようにしてガラス基板1を加熱しながら有機溶液2を塗布しているので、有機溶液2を速く乾燥させることができる。さらに、以上のようにして、コーティングギャップを保持しながら一定の塗布速度で有機溶液2をガラス基板1上に塗布するので、有機溶液2の乾燥にむらがなく、厚さが均一な有機薄膜を形成することができる。

【0028】また、上記したように有機溶液2がガラス基板1上の所定領域にのみ塗布されるので、材料の利用効率が高く、成膜コストを抑えることができる。特に、有機EL（エレクトロルミネッセンス）材のような高価な材料を使用した場合、この効果が大きい。さらに、以上に示したように、有機溶液2は毛細管現象によってノズル部230aの先端まで供給されるため、ポンプ等を設ける必要がない。このため、装置の構成が簡単になり、装置コストを抑えることができる。

【0029】なお、第1及び第2の実施の形態で示したノズル部130a, 230aに、例えば図5に示すような開口を形成してもよい。このような開口を形成された

10

ノズル部330aを有するダイ330を使用すると、例えば図6に示すように、有機溶液2の塗布領域を複数の領域に分割することができる。また、第1及び第2の実施の形態で、ガラス基板1上の複数の領域に有機溶液2を塗布するようにしてもよい。具体的には、例えば図7、図8に示すような順序で、ガラス基板1上有機溶液2を塗布する。

【0030】始めに、ダイコータ（形成装置）は、第1及び第2の実施の形態と同様にして、図7(a)～(e)に示すように、ガラス基板1の半分の領域に有機溶液2を塗布する。次に、ダイコータは、第1及び第2の実施の形態と同様にして、図8(a)～(e)に示すように、ガラス基板1のもう半分の領域に有機溶液2を塗布する。以上のように、有機溶液2の塗布途中に、ダイ330（有機溶液2）とガラス基板1とを引き離すことによって、図6に示したように、有機溶液2をガラス基板1上有機溶液2をガラス基板1上有機溶液2を塗布することができる。

【0031】また、第1及び第2の実施の形態で示したノズル部130a, 230aに、図5に示したような開口を形成し、図7及び図8に示したようにして、有機溶液2を塗布することによって、図9に示すように、有機溶液2の塗布領域をさらに多くの領域に分割することができる。また、第1及び第2の実施の形態で示した形成方法を有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子の製造に適用する場合、有機溶液2を有機EL素子の発光層の材料であるポリマーの溶液とすればよい。

【0032】また、第2の実施の形態で示したノズル部230aは、第1の実施の形態で示したノズル部130aと同様に、その先端に傾斜（段差）を有してもよい。

30 さらに、以上に示した形成方法及び形成装置は、有機溶液以外で薄膜を形成する場合にも適用可能である。

【0033】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によって、基板を所定温度、例えば基板に塗布する溶液が直ちに乾燥し、且つ乾きむらが生じないような温度に加熱することができる。これによって、基板上への溶液の塗布後、溶液を直ちに乾燥し、乾きむらのない均一な薄膜を形成することができる。また、ダイによって基板上の所定領域に溶液を塗布するので、溶液（材料）を有効に利用することができる。さらに、基板への溶液の供給に毛細管現象を利用することによって、装置の構成を簡単にすることができます。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態にかかる形成装置（ダイコータ）の構成図である。

【図2】図1に示した形成装置による、ガラス基板上への有機溶液の塗布工程を示す図である。

【図3】第2の実施の形態にかかる形成装置（ダイコータ）の構成図である。

50 【図4】図3に示した形成装置による、ガラス基板上へ

の有機溶液の塗布工程を示す図である。

【図5】形成装置を構成するダイの先端部に形成された開口の例を示す図である。

【図6】図5のダイによって、有機溶液を塗布されたガラス基板の表面を示す図である。

【図7】有機溶液を塗布する際の、他の塗布工程の前半を示す図である。

【図8】有機溶液を塗布する際の、他の塗布工程の後半を示す図である。

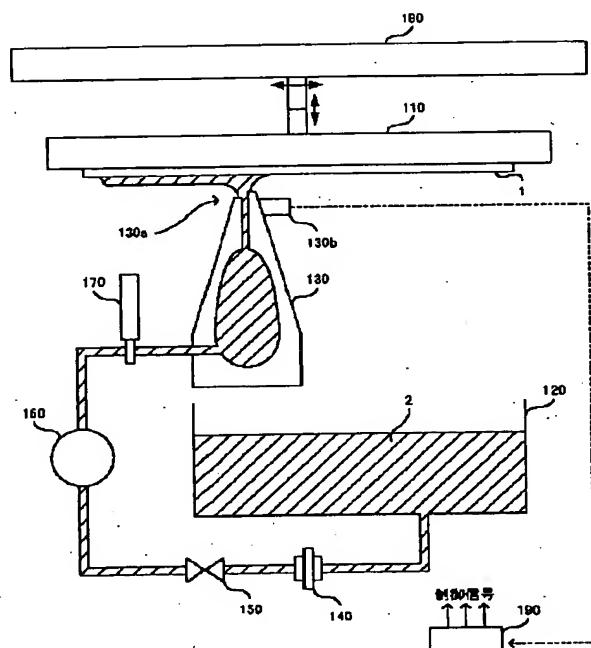
【図9】図5のダイによって、図7及び図8に示す塗布工程で有機溶液を塗布されたガラス基板の表面を示す図である。

【図10】スピンドルによって塗布された溶液と、四角い基板との関係を示す図である。

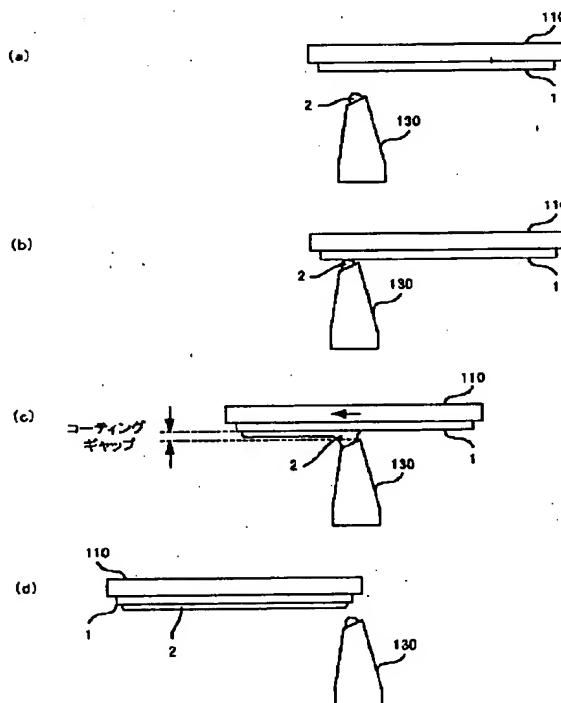
【符号の説明】

1…ガラス基板、2…有機溶液、110…ヒータ、120…材料容器、130…ダイ、130a…ノズル部、130b…センサ、140…フィルタ、150…バルブ、160…ポンプ、170…バッファ、180…移動機構、190…コントローラ、210…ヒータ、210a…センサ、230…ダイ、230a…ノズル部、230b…蓋、280…移動機構、290…コントローラ、330…ダイ、330a…ノズル部

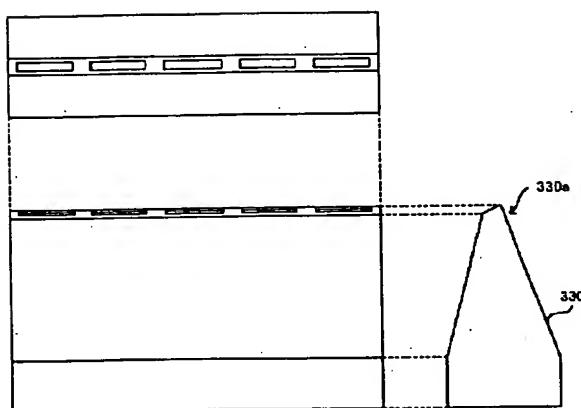
【図1】



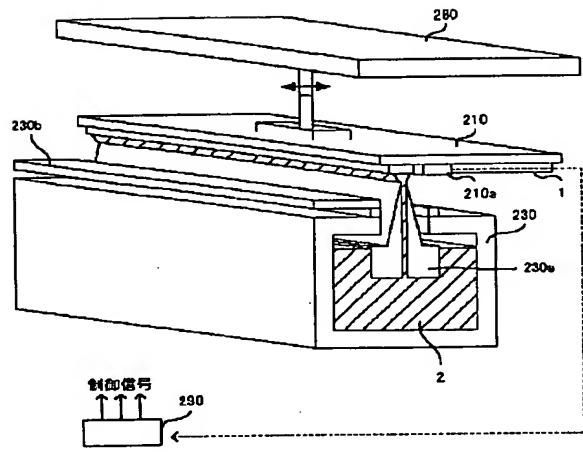
【図2】



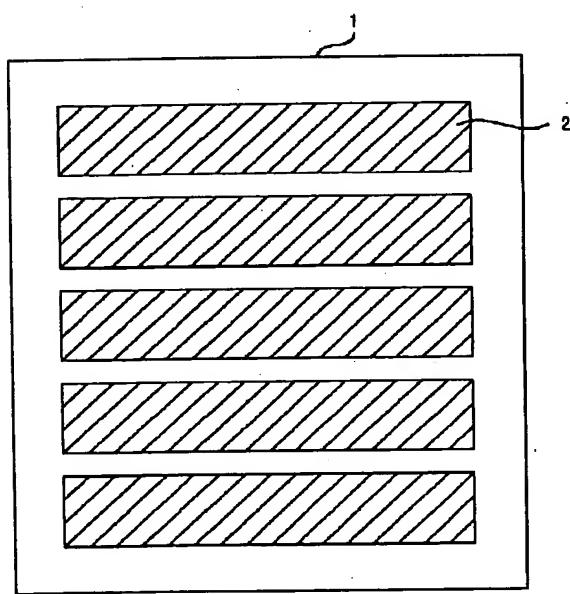
【図5】



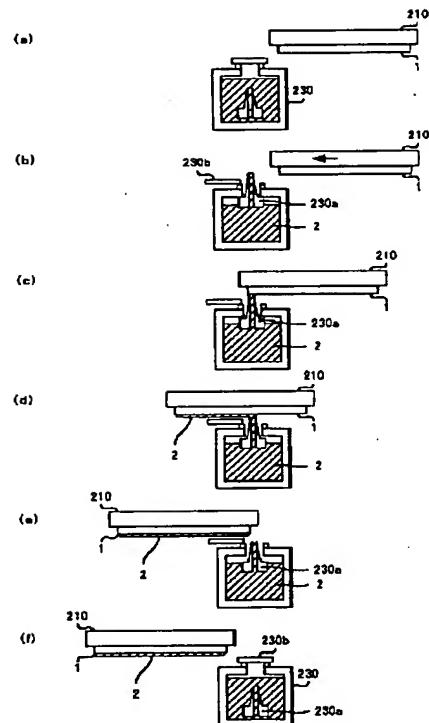
【図3】



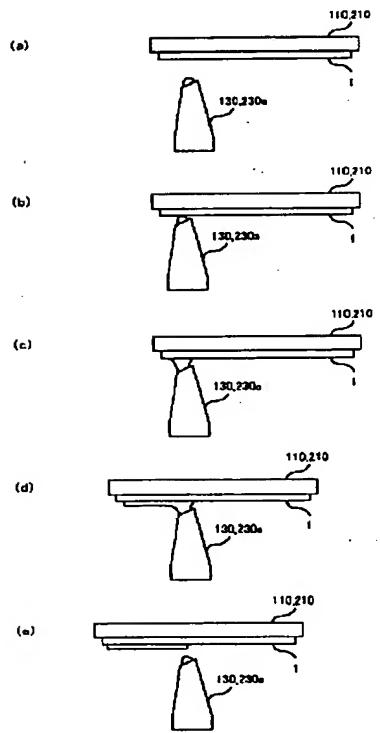
【図6】



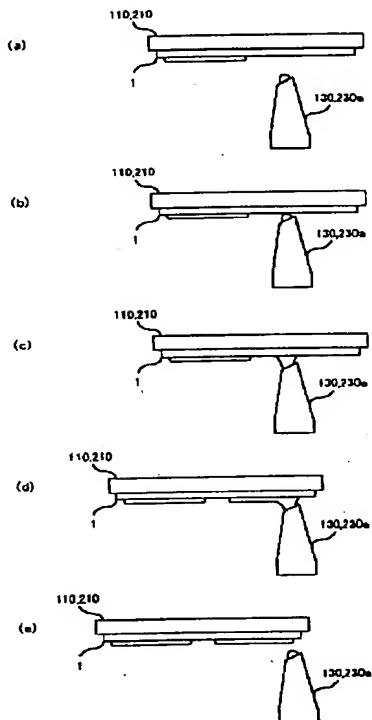
【図4】



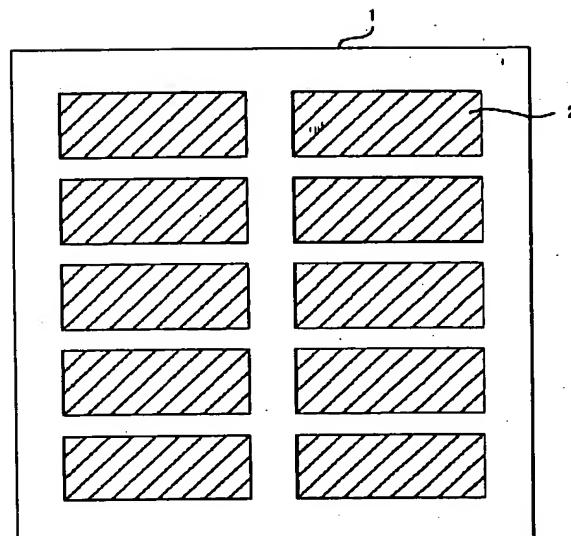
【図7】



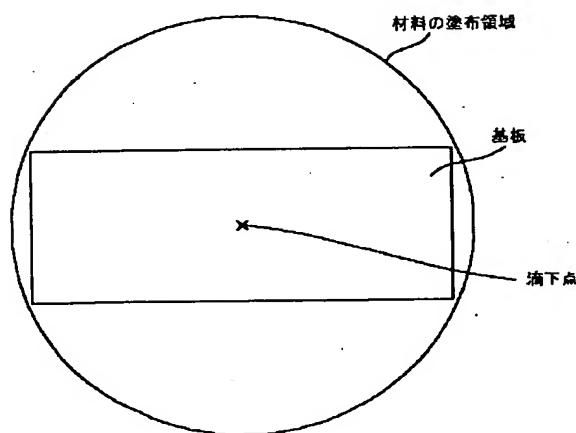
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H 05 B 33/10
33/14

識別記号

F I

H 05 B 33/10
33/14

テマコード(参考)

A

Fターム(参考) 3K007 AB18 CA01 CB01 DA00 EB00
FA00 FA01 FA03
4D075 AC03 AC09 AC78 AC93 AC96
DA06 DC21
4F041 AA05 AB01 CA02 CA12
4F042 AA06 DA09 DF09 DF34

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-113214
 (43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.CI.

B05C 5/02
 B05C 9/10
 B05C 13/00
 B05D 1/26
 B05D 7/00
 H05B 33/10
 H05B 33/14

(21)Application number : 11-297394

(71)Applicant : CASIO COMPUT CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.1999

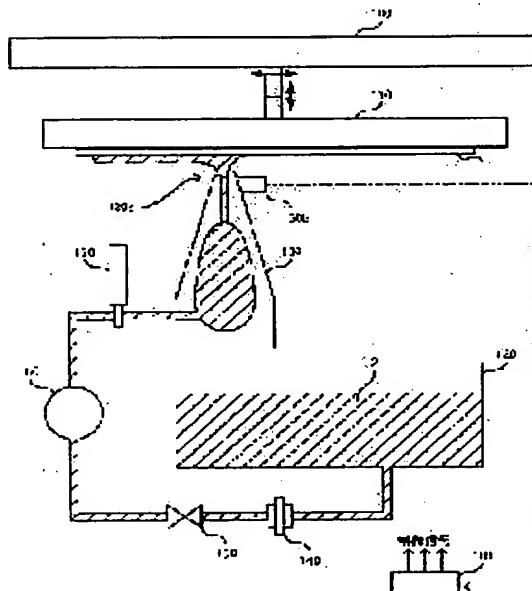
(72)Inventor : IIHAMA TOMOMI
 SHIRASAKI TOMOYUKI
 KANEKO NORIHIKO

(54) FORMATION METHOD AND FORMATION APPARATUS FOR THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an organic thin film with even thickness.

SOLUTION: A transportation mechanism 180 moves a heater 110 in a prescribed direction. The heater 110 holds and heats a glass substrate 1, which is an object to be coated with an organic solution 2. A die 130 supplies an organic solution on the glass substrate 1 heated at a prescribed temperature. A sensor 130b measures a distance between the glass substrate 1 and the die 130. A controller 190 control a transportation mechanism 180 corresponding to the measurement result of the sensor 130b and moves the heater 110 at a prescribed speed while keeping the distance between the glass substrate 1 and the die 130 to apply the organic solution 2 to the glass substrate 1 and to form an organic thin film on the substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. **** shows the word which can not be translated.
 3. In the drawings, any words are not translated.
-

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the thin film characterized by to have the contact process at which the heating process which heats the substrate which is the candidate for spreading of a solution to predetermined temperature, said substrate heated by predetermined temperature, and the solution supplied at the tip of the die which supplies said solution contact, and the spreading process which make move said substrate at the rate of predetermined, and apply said solution to the predetermined field on this substrate.

[Claim 2] It is the formation approach of the thin film according to claim 1 which is further equipped with the justification process which adjusts the relative position of this substrate and this die, and is characterized by what it has the process which applies said solution on this substrate for while said spreading process maintains the distance at the front face of said substrate, and the tip of said die at a predetermined value so that the distance at the front face of said substrate and the tip of said die may serve as a predetermined value after said contact process.

[Claim 3] Said spreading process is the formation approach of the thin film according to claim 1 or 2 characterized by what it has for the process which uses the solution which contains organic electroluminescence material as said solution.

[Claim 4] Formation equipment of the thin film characterized by to have a spreading means to apply to the predetermined field on this substrate a heating means to heat the substrate which is the candidate for spreading of a solution to predetermined temperature, the die which supplies said solution on said substrate heated by predetermined temperature, and said solution which was made to move said substrate at the rate of predetermined, and was supplied by said die.

[Claim 5] It is formation equipment of the thin film according to claim 4 which is further equipped with a justification means to adjust the relative position of this substrate and

this die, and is characterized by what said solution is applied for on this substrate while said spreading means maintains the distance at the front face of said substrate, and the tip of said die at a predetermined value so that the distance at said substrate and tip of said die may serve as a predetermined value.

[Claim 6] Said die is formation equipment of the thin film according to claim 4 or 5 characterized by what it has two or more openings for carrying out the regurgitation of said solution for.

[Claim 7] Said die is formation equipment of a thin film given in claim 4 characterized by what said solution is supplied for on said substrate using capillarity thru/or any 1 term of 6.

[Claim 8] Said spreading means is formation equipment of a thin film given in claim 4 characterized by what the solution which contains organic electroluminescence material as said solution is used for thru/or any 1 term of 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the formation approach of a thin film, and formation equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] The approach called for example, a spin coat, a DIP coat, a roll coat, a knife coat, a die coat, etc. to the wet forming method which applies an organic solution etc. on a substrate and forms a thin film is learned. Moreover, printing techniques, such as flexographic printing, gravure, and offset printing, are known by the technique in which membrane formation and patterning of a thin film can be performed to coincidence. Furthermore, in recent years, the technique which blows off an organic solution with an ink jet printer etc., and forms a thin film by the predetermined pattern is also proposed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there is a problem as shown below in each above-mentioned technique. In membrane formation by the spin coat, the ingredient (organic solution) applied on the substrate spreads circularly focusing on the dropped point which trickles an ingredient. For this reason, when the distance to a dropped point forms membranes all over the square substrate top which has the edge which is not equal, as shown in drawing 10, some ingredients will overflow a substrate. That is, the use effectiveness of an ingredient worsens. Especially with the organic electroluminescence (electroluminescence) component which forms the luminous layer with the organic material, since especially the ingredient is expensive, when the use effectiveness of an ingredient is low, there is a problem that the cost of membrane formation will become high.

[0004] With the membrane formation technique using an ink jet printer, in order to

make an ingredient blow off on a substrate, there is a problem that it is difficult to form the film by uniform thickness. Moreover, when an organic solution is used, there is a problem that tending to get the discharge head of an ink jet printer blocked etc. has the bad endurance of equipment. Moreover, with the above-mentioned techniques other than a spin coat and an ink jet printer, there is a problem that it is difficult for thickness to form a thin film 100nm or less on a substrate. Therefore, this invention aims at offering the formation approach of the thin film which can form membranes by low cost, and formation equipment.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the formation approach of the thin film concerning the 1st viewpoint of this invention The heating process which heats the substrate which is the candidate for spreading of a solution to predetermined temperature, and said substrate heated by predetermined temperature, It is characterized by having the contact process at which the solution supplied at the tip of the die which supplies said solution is contacted, and the spreading process which is made to move said substrate at the rate of predetermined, and applies said solution to the predetermined field on this substrate. According to this invention, it can heat to temperature which the solution applied to predetermined temperature, for example, a substrate, dries a substrate immediately, and dryness unevenness does not produce. By this, a solution can be immediately dried after spreading of the solution to a substrate top, and a uniform thin film without dryness unevenness can be formed. Moreover, since a solution is applied to the predetermined field on a substrate, a solution can be used efficiently.

[0006] It has further the justification process which adjusts the relative position of this substrate and this die, and said spreading process may be equipped with the process which applies said solution on this substrate, maintaining the distance at the front face of said substrate, and the tip of said die at a predetermined value so that the distance at the front face of said substrate and the tip of said die may serve as a predetermined value after said contact process. If it does in this way, the thickness of the solution applied to a substrate is controllable. That is, the thin film of predetermined thickness (for example, 100nm or less) can be formed on a substrate. Said spreading process may be equipped with the process which uses the solution which contains organic electroluminescence material as said solution.

[0007] The formation equipment of the thin film concerning the 2nd viewpoint of this invention is characterized by to have a spreading means apply to the predetermined field on this substrate a heating means heat the substrate which is the candidate for

spreading of a solution to predetermined temperature, the die which supplies said solution on said substrate heated by predetermined temperature, and said solution which was made to move said substrate at the rate of predetermined, and was supplied by said die. It can heat to temperature which the solution applied to predetermined temperature, for example, a substrate, dries a substrate immediately, and dryness unevenness does not produce by this invention, either. By this, a solution can be immediately dried after spreading of the solution to a substrate top, and a uniform thin film without dryness unevenness can be formed. Moreover, since a solution is applied to the predetermined field on a substrate, a solution can be used efficiently.

[0008] It has further a justification means to adjust the relative position of this substrate and this die, and said spreading means may apply said solution on this substrate, maintaining the distance at the front face of said substrate, and the tip of said die at a predetermined value so that the distance at at said substrate and tip of said die may serve as a predetermined value. Said die may have two or more openings for carrying out the regurgitation of said solution. Said die may supply said solution on said substrate using capillarity. The solution which contains organic electroluminescence material as said solution may be used for said spreading means.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Next, the formation approach of the organic thin film concerning the gestalt of operation of the 1st of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 1 is the block diagram of the formation equipment (die coater) used by the formation approach concerning the gestalt of the 1st operation. die coater is shown in drawing 1 as a heater 110, the ingredient container 120, a die 130, a filter 140, a bulb 150, a pump 160, a buffer 170, the migration device 180, and a controller 190 since it is constituted.

[0010] A heater 110 adsorbs the glass substrate 1 with which it had the vacuum chuck etc. and anode electrodes (not shown), such as ITO, were formed by the front face, or fixes a glass substrate 1 by supporter material, and holds a glass substrate 1 to predetermined temperature. The ingredient container 120 holds the ingredient (organic solution) 2 of the organic thin film formed on a glass substrate 1, and supplies it to a die 130. A die 130 breathes out the organic solution 2 supplied from the ingredient container 120 from nozzle section 130a at a tip, and applies it on a glass substrate 1. Moreover, nozzle section 130a has an inclination (level difference) at the tip, as shown in drawing 1. In addition, the inclination of nozzle section 130a is an inclination where the distance between a die 130 and a glass substrate 1 becomes large in the direction of the travelling direction of a glass substrate 1. Moreover, the die 130 equips the point with

sensor 130b which measures the distance between a glass substrate 1 and the tip of a die 130. Sensor 130b outputs a measurement result to a controller 190 at the time of spreading of the organic solution 2 to a glass substrate 1.

[0011] The filter 140, the bulb 150, the pump 160, and the buffer 170 are installed between the ingredient container 120 and the die 130, as shown in drawing 1. A filter 140 removes the impurity of the organic solution 2 supplied from the ingredient container 120, and a bulb 150 controls the flow rate of the organic solution 2. A pump 160 makes the organic solution 2 breathe out from nozzle section 130a of a die 130 by applying a pressure to the organic solution 2 supplied to a die 130. The organic solution 2 is breathed out at a fixed rate from nozzle section 130a, and the buffer 170 is formed in order to adjust the pressure in a die 130 so that the organic thin film of uniform thickness may be formed.

[0012] The migration device 180 holds a heater 110 and moves a heater 110 to horizontal and a perpendicular direction. A controller 190 controls actuation of a heater 110, a bulb 150, a pump 160, and migration device 180 grade based on the program offered beforehand. In case especially the organic solution 2 is applied on a glass substrate 1, a controller 190 controls actuation of the migration device 180 according to the measurement result from sensor 130b.

[0013] Next, the formation approach of the organic thin film using the die coater of a configuration of having been shown above is explained. In addition, although omitted in the following explanation, actuation of each part which constitutes die coater is controlled by the controller 190. Moreover, below, the case where the organic thin film whose thickness is 50-100nm is formed is explained. The organic solution 2 used by formation of introduction and an organic thin film is prepared. The organic solution 2 used by formation of an organic thin film is generated by two kinds of approaches shown below.

[0014] By the 1st approach, it emulsionizes by mixing an insoluble thiophene derivative with water and water with polyacrylic acid ammonium salt in a homomixer. Then, the suspension polymerization (pearl polymerization) of the persulfuric acid object etc. is added and carried out to the emulsionized liquid, and a 0.1 - 10wt% (solid content concentration) polymer solution is generated. And this solution is diluted with the isopropyl alcohol of a twice as many amount as this, and the organic solution 2 is generated. By the 2nd approach, it emulsionizes by mixing an insoluble aniline derivative with water and water with polysulfone acid sodium in a homomixer. Then, iron(III) chloride which is an oxidizer at the emulsionized solution In addition, a suspension polymerization (pearl polymerization) is carried out, and a 0.1 - 10wt% (solid

content concentration) polymer solution is generated. And this solution is diluted with the isopropyl alcohol of a twice as many amount as this, and the organic solution 2 is generated.

[0015] According to the purpose of using an organic thin film etc., the organic solution 2 generated as mentioned above is filled up with formation of an organic thin film into the ingredient container 120. And the glass substrate 1 which is a processing object is installed in the predetermined location of a heater 110. In addition, beforehand, after the front face of the glass substrate 1 which is a processing object is washed by the organic penetrant remover, it is further washed by the oxygen plasma. In addition, washing processing using the oxygen plasma is performed by the power of 250W for about 7 minutes. After installing a glass substrate 1 in a heater 110, as it is shown in drawing 2, an organic thin film is formed on the spreading conditions shown below.

[0016] temperature [of a glass substrate 1]: .. spreading rate [of the 115 degree-C organic solution 2] (passing speed of heater 110): .. speed-of-supply [of the 2 mm/s organic solution 2]: .. 0.05 ml/min coating gap: .. in addition, a coating gap is the minimum distance between glass substrates 1 and dies 130 while having applied the organic solution 2 0.1mm. Moreover, the above-mentioned spreading conditions are conditions in the case of forming the organic thin film whose thickness is 50-100nm, and are the optimal conditions for formation of the organic thin film especially whose thickness is 65nm.

[0017] After a glass substrate 1 becomes the above-mentioned temperature, the migration device 180 moves a heater 110 horizontally, and as shown in drawing 2 R>2 (a), it arranges a glass substrate 1 in a predetermined location. And the migration device 180 moves a heater 110 perpendicularly, and as shown in drawing 2 (b), it contacts a glass substrate 1 in the organic solution 2. At this time, the die 130 is estranged with the glass substrate 1.

[0018] And justifying and holding a coating gap to 0.5mm or less (specifically 0.1mm), by moving a heater 110 in the predetermined direction at the above-mentioned spreading rate, the migration device 180 moves a glass substrate 1, and as shown in drawing 2 (c), it applies the organic solution 2 on a glass substrate 1. Moreover, the organic solution 2 is supplied on a glass substrate 1 with the above-mentioned speed of supply from a die 130 during spreading of the organic solution 2. In addition, at the time of spreading of the organic solution 2, as described above, the migration device 180 is controlled so that a controller 190 holds the above-mentioned coating gap by the measurement result of sensor 130b. After spreading of a up to [the glass substrate 1 of the organic solution 2] is completed (i.e., if a glass substrate 1 moves only

predetermined distance), the migration device 180 moves a heater 110 perpendicularly, and makes the organic solution 2 secede from a glass substrate 1, as shown in drawing 2 (d). Subsequently, cathode electrodes, such as calcium, are formed after desiccation of the organic solution 2.

[0019] The organic solution 2 is applied on a glass substrate 1 as mentioned above. Moreover, since the organic solution 2 is applied heating a glass substrate 1 as mentioned above, the organic solution 2 can be dried quickly. Furthermore, since the organic solution 2 is applied on a glass substrate 1 at a fixed spreading rate, holding a coating gap as mentioned above, there is no unevenness in desiccation of the organic solution 2, and thickness can form a uniform organic thin film. Moreover, since the organic solution 2 is applied only to the predetermined field on a glass substrate 1 as described above, the use effectiveness of an ingredient is high and membrane formation cost can be held down. This effectiveness is large when an expensive ingredient like organic electroluminescence (electroluminescence) material is used especially.

[0020] Next, the formation approach of the organic thin film concerning the gestalt of operation of the 2nd of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 3 is the block diagram of the formation equipment (die coater) used by the formation approach concerning the gestalt of the 2nd operation. die coater is shown in drawing 3 -- as -- a heater 210, a die 230, the migration device 280, and a controller 290 -- since -- it is constituted.

[0021] A heater 210 adsorbs the glass substrate 1 with which it had the vacuum chuck etc. and anode electrodes (not shown), such as ITO, were formed by the front face, or fixes a glass substrate 1 by supporter material, and holds a glass substrate 1 to predetermined temperature. Moreover, the heater 210 equips the side which adsorbs a glass substrate 1 with sensor 210a which measures the distance at a glass substrate 1 and the tip of a die 230. And sensor 210a outputs a measurement result to a controller 290 at the time of spreading of the organic solution 2 to a glass substrate 1. A die 230 holds the organic solution 2 which is the ingredient of the organic thin film formed in the interior on a glass substrate 1. Moreover, the die 230 equips the interior with nozzle section 230a in which vertical migration is possible, and lid 230b which can be opened and closed in the upper part. And as a die 230 is mentioned later, on a glass substrate 1, it applies the organic solution 2 and forms an organic thin film.

[0022] The migration device 280 moves a glass substrate 1 by holding a heater 210 and moving a heater 210 horizontally. A controller 290 controls actuation of a heater 210, nozzle section 230a, and migration device 280 grade based on the program offered beforehand. In case especially the organic solution 2 is applied to a glass substrate 1, a

controller 290 controls actuation of nozzle section 230a and the migration device 280 according to the measurement result from sensor 210a.

[0023] Next, the formation approach of the organic thin film using the die coater of a configuration of having been shown above is explained. In addition, although omitted in the following explanation, actuation of each part which constitutes die coater is controlled by the controller 290. Moreover, the organic solution 2 to be used is generated by the same approach as the gestalt of the 1st operation. The glass substrate 1 which had the front face washed beforehand is installed in the predetermined location of a heater 210 like introduction and the gestalt of the 1st operation.

[0024] And after a glass substrate 1 becomes predetermined temperature (for example, 115 degrees C), the migration device 280 moves a heater 210, and as shown in drawing 4 (a), it arranges a glass substrate 1 in a predetermined location. After the glass substrate 1 has been arranged in the predetermined location, as shown in drawing 4 (b), lid 230b is released and nozzle section 230a goes up. If nozzle section 230a goes up, the organic solution 2 in a die 230 will be supplied by capillarity to the tip of nozzle section 230a. And the migration device 280 starts migration of a heater 210. In addition, in drawing 4 (b), the arrow head shows the migration direction of a heater 210.

[0025] A heater 210 moves, and if a glass substrate 1 contacts the organic solution 2 at the tip of nozzle section 230a as shown in drawing 4 (c), nozzle section 230a will carry out vertical migration so that a coating gap may serve as a predetermined value (for example, 0.1mm). In addition, as described above, the distance at a glass substrate 1 and the tip of nozzle section 230a is measured by sensor 210a. And a controller 290 can maintain a coating gap at a predetermined value by controlling migration of nozzle section 230a by the measurement result from sensor 210a.

[0026] Then, as shown in drawing 4 (d), the migration device 280 moves a heater 210 and the organic solution 2 is applied on a glass substrate 1. If the organic solution 2 is applied to the predetermined field on a glass substrate 1, as shown in drawing 4 (e), nozzle section 230a will descend and the organic solution 2 will be desorbed from a glass substrate 1. And after nozzle section 230a is contained in a die 230, as shown in drawing 4 (f), lid 230b is closed. Subsequently, cathode electrodes, such as calcium, are formed after desiccation of the organic solution 2.

[0027] The organic solution 2 is applied on a glass substrate 1 as mentioned above. Moreover, since the organic solution 2 is applied heating a glass substrate 1 as mentioned above, the organic solution 2 can be dried quickly. Furthermore, since the organic solution 2 is applied on a glass substrate 1 at a fixed spreading rate, holding a coating gap as mentioned above, there is no unevenness in desiccation of the organic

solution 2, and thickness can form a uniform organic thin film.

[0028] Moreover, since the organic solution 2 is applied only to the predetermined field on a glass substrate 1 as described above, the use effectiveness of an ingredient is high and membrane formation cost can be held down. This effectiveness is large when an expensive ingredient like organic electroluminescence (electroluminescence) material is used especially. Furthermore, as shown above, since the organic solution 2 is supplied by capillarity to the tip of nozzle section 230a, it does not need to form a pump etc. For this reason, the configuration of equipment becomes easy and equipment cost can be held down.

[0029] In addition, opening as shown in drawing 5 may be formed in the nozzle sections 130a and 230a shown with the gestalt of the 1st and the 2nd operation. If the die 330 which has nozzle section 330a which had such opening formed is used, as shown, for example in drawing 6, the spreading field of the organic solution 2 can be divided into two or more fields. Moreover, you may make it apply the organic solution 2 to two or more fields on a glass substrate 1 with the gestalt of the 1st and the 2nd operation. It is sequence as shown in drawing 7 R> 7 and drawing 8, and, specifically, the organic solution 2 is applied on a glass substrate 1.

[0030] Like the gestalt of the 1st and the 2nd operation, introduction and die coater (formation equipment) apply the organic solution 2 to the field of the one half of a glass substrate 1, as shown in drawing 7 (a) - (e). Next, like the gestalt of the 1st and the 2nd operation, die coater applies the organic solution 2 to the field of the one half which will be accepted glass substrate 1, as shown in drawing 8 (a) - (e). As mentioned above, by pulling apart a die 330 (organic solution 2) and a glass substrate 1, as shown in drawing 6, the organic solution 2 can be intermittently applied in the middle of spreading of the organic solution 2 on a glass substrate 1.

[0031] Moreover, by applying the organic solution 2 to the nozzle sections 130a and 230a shown with the gestalt of the 1st and the 2nd operation, as opening as shown in drawing 5 is formed and it was shown in drawing 7 and drawing 8, as shown in drawing 9, the spreading field of the organic solution 2 can be divided into much more fields. Moreover, what is necessary is just to let the organic solution 2 be the solution of the polymer which is the ingredient of the luminous layer of an organic EL device, when you apply the formation approach shown with the gestalt of the 1st and the 2nd operation to manufacture of an organic electroluminescence (electroluminescence) component.

[0032] Moreover, nozzle section 230a shown with the gestalt of the 2nd operation may have an inclination (level difference) at the tip like nozzle section 130a shown with the gestalt of the 1st operation. Furthermore, the formation approach and formation

equipment which were shown above can be applied also when forming a thin film except an organic solution.

[0083]

[Effect of the Invention] It can heat to temperature which the solution applied to predetermined temperature, for example, a substrate, dries a substrate immediately, and dryness unevenness does not produce by this invention so that clearly from the above explanation. By this, a solution can be immediately dried after spreading of the solution to a substrate top, and a uniform thin film without dryness unevenness can be formed. Moreover, since a solution is applied to the predetermined field on a substrate with a die, a solution (ingredient) can be used effectively. Furthermore, the configuration of equipment can be simplified by using capillarity for supply of the solution to a substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect
the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram of the formation equipment (die coater) concerning
the gestalt of the 1st operation.

[Drawing 2] It is drawing by the formation equipment shown in drawing 1 showing the
spreading process of the organic solution to a glass substrate top.

[Drawing 3] It is the block diagram of the formation equipment (die coater) concerning
the gestalt of the 2nd operation.

[Drawing 4] It is drawing by the formation equipment shown in drawing 3 showing the
spreading process of the organic solution to a glass substrate top.

[Drawing 5] It is drawing showing the example of opening formed in the point of the die
which constitutes formation equipment.

[Drawing 6] It is drawing showing the front face of the glass substrate to which the
organic solution was applied with the die of drawing 5.

[Drawing 7] It is drawing showing the first half of other spreading processes at the time
of applying an organic solution.

[Drawing 8] It is drawing showing the second half of other spreading processes at the
time of applying an organic solution.

[Drawing 9] It is drawing showing the front face of the glass substrate to which the
organic solution was applied by the die of drawing 5 at the spreading process shown in
drawing 7 and drawing 8.

[Drawing 10] They are the solution applied by the spin coat and drawing showing
relation with a square substrate.

[Description of Notations]

1 [... Ingredient container,] ... A glass substrate, 2 ... An organic solution, 110 ... A
heater, 120 130 ... A die, 130a ... The nozzle section, 130b ... Sensor, 140 ... A filter, 150 ...
A bulb, 160 ... Pump, 170 ... A buffer, 180 ... A migration device, 190 ... Controller, 210 [...

The nozzle section, 230b / ... A lid, 280 / ... A migration device, 290 / ... A controller, 330
/ ... A die, 330a / ... Nozzle section] ... A heater, 210a ... A sensor, 230 ... A die, 230a

[Translation done.]